

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : **2000-281915**
(43)Date of publication of application : **10.10.2000**

(51)Int.CI.

C08L101/14
A01G 1/00
C08G 69/48
C08J 3/24
// C08L 77:04
C08L 89:00

(21)Application number : **11-088144**
(22)Date of filing : **30.03.1999**

(71)Applicant : **DAINIPPON INK & CHEM INC**
(72)Inventor : **TANAKA HISAKAZU
KATO CHIKAYA
ISHIZU HIDEYUKI
IDEGUCHI SHIGEKI
HASEGAWA YOSHIKI**

(54) WATER-ABSORBING MATERIAL

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a water-absorbing material improved in water absorptivity and biodegradability by reacting a poly acidic amino acid with a protein and a crosslinking agent.

SOLUTION: A mixture having a concentration of 0.1-50 wt.% is obtained by mixing 100 pts.wt. poly acidic amino acid obtained by culturing poly- γ - glutamic acid-producing bacteria in a medium containing L-glutamic acid and having a weight-average molecular weight of 3,000 or above, desirably, 5,000 or above, 0.1-1,000 pts.wt. protein, and 0.005-20 wt. % crosslinking agent selected from among polyhydric alcohol, and an xcyanate crosslinking agent, an aziridine crosslinking agent, a carbodiimide crosslinking agent, a

This mixture is reacted at 10-200°C for 1 min to 20 hr, and the reaction product is introduced into a large amount of methanol, ethanol, acetone, or the like to obtain a polymeric compound as a water-absorbing material.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-281915
(43)Date of publication of application : 10.10.2000

(51)Int.Cl. C08L101/14
A01G 1/00
C08G 69/48
C08J 3/24
// C08L 77:04
C08L 89:00

(21)Application number : 11-088144 (71)Applicant : DAINIPPON INK & CHEM INC
(22)Date of filing : 30.03.1999 (72)Inventor : TANAKA HISAKAZU
KATO CHIKAYA
ISHIZU HIDEYUKI
IDEGUCHI SHIGEKI
HASEGAWA YOSHIKI

(54) WATER-ABSORBING MATERIAL

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a water-absorbing material improved in water absorptivity and biodegradability by reacting a poly acidic amino acid with a protein and a crosslinking agent.

SOLUTION: A mixture having a concentration of 0.1-50 wt.% is obtained by mixing 100 pts.wt. poly acidic amino acid obtained by culturing poly- γ -glutamic acid-producing bacteria in a medium containing L-glutamic acid and having a weight-average molecular weight of 3,000 or above, desirably, 5,000 or above, 0.1-1,000 pts.wt. protein, and 0.005-20 wt. % crosslinking agent selected from among an epoxy crosslinking agent, an aziridine crosslinking agent, a carbodiimide crosslinking agent, a polyhydric alcohol, and an isocyanate crosslinking agent in the state of a solution or dispersion in a solvent. This mixture is reacted at 10-200° C for 1 min to 20 hr, and the reaction product is introduced into a large amount of methanol, ethanol, acetone, or the like to obtain a polymeric compound as a water-absorbing material.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号
特開2000-281915
(P2000-281915A)

(43)公開日 平成12年10月10日 (2000. 10. 10)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マコ-ト(参考)
C 08 L 101/14		C 08 L 101/14	2 B 0 2 2
A 01 G 1/00	ZAB	A 01 G 1/00	ZAB 4 F 0 7 0
	3 0 3		3 0 3 E 4 J 0 0 1
C 08 G 69/48		C 08 G 69/48	4 J 0 0 2
C 08 J 3/24	CFG	C 08 J 3/24	CFG Z
		審査請求 未請求 請求項の数 3 OL (全 7 頁)	最終頁に統く

(21)出願番号 特願平11-88144

(22)出願日 平成11年3月30日 (1999. 3. 30)

(71)出願人 000002886
大日本インキ化学工業株式会社
東京都板橋区坂下3丁目35番58号(72)発明者 田中 寿計
大阪府泉大津市条南町4-17(72)発明者 加藤 哉也
大阪府堺市鶴谷台3-3-4-610(72)発明者 石津 秀行
大阪府和泉市和気町4-23-8(72)発明者 井手口 茂樹
大阪府泉大津市条南町4-17(74)代理人 100088764
弁理士 高橋 勝利

最終頁に統く

(54)【発明の名称】 吸水性材料

(57)【要約】

【課題】使い捨ての衛材製品や家庭用品、止水材、土壤改良材、結露防止剤、農園芸用保水剤などの吸水性樹脂として利用可能な吸水特性を有し、かつ生分解性を有する吸水性材料を複雑な工程を経ることなく安価に提供すること。

【解決手段】ポリ酸性アミノ酸類とタンパク質と架橋剤を反応させることにより得られる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリ酸性アミノ酸類とタンパク質と架橋剤とを反応せしめて得られる樹脂を含んでなる吸水性材料。

【請求項2】 ポリ酸性アミノ酸類が、ポリアスパラギン酸及び／又はポリアスパラギン酸塩である請求項1記載の吸水性材料。

【請求項3】 生理食塩水の吸水倍率が10g/g以上である請求項1又は2記載の吸水性材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明はポリ酸性アミノ酸類とタンパク質と架橋剤を反応させた樹脂を含む吸水性材料に関する。詳しくは、吸水機能と生分解性を有し、吸水性樹脂および吸水性・保水性を有する成形体として利用可能な吸水性材料に関するものであり、使い捨ての衛材製品や家庭用品、止水材、土壤改良材、結露防止剤、農園芸用保水剤などの吸水性樹脂として利用可能なものである。

【0002】

【従来の技術】 従来から吸水性樹脂としてポリアクリル酸塩部分架橋物、デンブンアクリル酸共重合体の加水分解物、ビニルアルコールーアクリル酸共重合体などの吸水性能を有する高分子化合物が知られている。しかしこれらの高分子化合物は吸水能としては優れるものの材料が容易に低分子へ分解できないので、廃棄後の環境保全を考えると問題である。

【0003】 また、吸水性樹脂としてポリエチレンオキシド部分架橋物があるが、吸水能力そのものが小さく实用性がない。

【0004】 多糖類などの天然系樹脂としてのヒアルロン酸、およびアルカリゲネス族に属する微生物より産出される多糖類は吸水性樹脂として充分な機能を有するものの現在の製造法では安価に、かつ大量に入手することが困難である。

【0005】 また、安価なセルロース、デンブンを原料とする吸水性樹脂は、吸水能力が不十分である。

【0006】 また、微生物培養による α -ポリグルタミン酸の生産、および ϵ -リジンの生産も提案されているが、得られる生産物は分離精製が困難であり、高価になることが問題であった。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、十分な吸水能力及び生分解性を有する吸水性材料を提供することを目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】 そこで、本発明者らは、上述したような従来技術における種々の欠点の存在に鑑み、鋭意検討を重ねた結果、ポリ酸性アミノ酸類とタンパク質と架橋剤を反応せしめて得られる樹脂を含んでな

る吸水性材料が高度の吸水性及び生分解性を有することを見出すに及んで本発明を完成するに至った。

【0009】 すなわち【I】 本発明は、ポリ酸性アミノ酸類とタンパク質と架橋剤とを反応せしめて得られる樹脂を含んでなる吸水性材料を提供するものであり、【II】 本発明は、ポリ酸性アミノ酸類が、ポリアスパラギン酸及び／又はポリアスパラギン酸塩である上記【I】 記載の吸水性材料を提供するものであり、また【III】 本発明は、生理食塩水の吸水倍率が10g/g以上である上記【I】 又は【II】 記載の吸水性材料を提供するものである。

【0010】

【発明の実施の形態】 本発明に使用されるポリ酸性アミノ酸類としては、ポリグルタミン酸、ポリアスパラギン酸、ポリグルタミン酸塩、ポリアスパラギン酸塩、およびそれらのコポリマー、誘導体が挙げられる。これらのうち、工業的な製造が可能であり、安価に入手できるというでポリアスパラギン酸及び／又はポリアスパラギン酸塩が好ましい。

【0011】 ポリ酸性アミノ酸類の分子量は、重量平均分子量で3,000以上であることが好ましく、より好ましくは5,000以上である。重量平均分子量で3,000以上であるとタンパク質と反応した後、この反応生成物を加水分解することにより得られる高分子化合物が水不溶性となり、目的とする吸水機能を有する材料を得ることが可能になる。

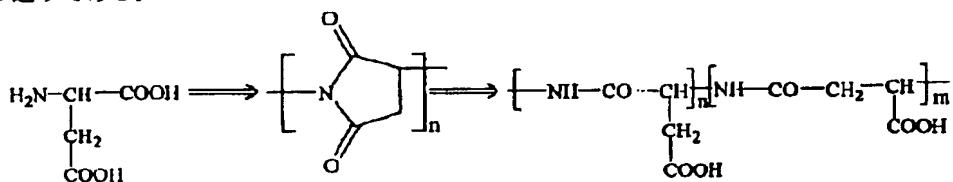
【0012】 上記ポリ酸性アミノ酸類の製造方法については特に限定されない。例えば(a) L -アーグルタミン酸を含む培地中でポリ- γ -アーグルタミン酸生産菌を培養することによりポリ- γ -アーグルタミン酸を製造する方法、

(b) D/L -アスパラギン酸を加熱脱水縮合することによりポリ α - γ -アスパラギン酸を製造し、該ポリ α - γ -アスパラギン酸を加水分解することによりポリアスパラギン酸塩を製造する方法、(c) D/L -アスパラギン酸を燐酸などの触媒の存在下加熱脱水縮合することによりポリ α - γ -アスパラギン酸を製造し、該ポリ α - γ -アスパラギン酸を加水分解することによりポリアスパラギン酸塩を製造する方法、

(d) 適当な溶媒中で、 D/L -アスパラギン酸を燐酸などの触媒の存在下加熱脱水縮合することによりポリ α - γ -アスパラギン酸を製造し、該ポリ α - γ -アスパラギン酸を加水分解することによりポリアスパラギン酸塩を製造する方法、(e) 無水マレイン酸、フマル酸、リンゴ酸などとアンモニアを加熱反応させマレイミド、もしくはマレアミド酸を経てポリ α - γ -アスパラギン酸を製造し、該ポリ α - γ -アスパラギン酸を加水分解することによりポリアスパラギン酸塩を製造する方法、(f) 無水マレイン酸、フマル酸、リンゴ酸などとアンモニアを加熱反応させマレイミド、もしくはマレアミド酸を生産した後、触媒の存在下ポリ α - γ -アスパラギン酸を製造し、該ポリ α - γ -アスパラギン酸を加水分解することによりポリアスパラギン酸塩を製造す

る方法等がある。

【0013】これらの反応をL-アスパラギン酸について示せば下式の通りである。



【0015】本発明で使用されるタンパク質の種類としては、特に限定されず、またタンパク質の起源についても特に限定されない。タンパク質を例示すれば、(a) バクテリア、酵母、糸状菌、または動物細胞などの培養物から分離回収されるタンパク質、(b) 大豆、小麦、パパイヤなどの植物組織から回収されるタンパク質、

(c) 牛乳、脾臓、肝臓、毛髪、骨などの動物組織から回収されるタンパク質などが挙げられる。これらのタンパク質のうち回収精製、および入手が容易であるものが好ましく、そのような条件を満たすタンパク質としては、例えば、グルテニン、オリゼニン、ゼイン、カゼイン、ニカワ、ゼラチン、大豆から回収される大豆タンパク質等が好ましく、中でも大豆から回収されるグロブリンを主とするタンパク質は回収精製が容易であり、また安価であることから最も好ましい。

【0016】これらのタンパク質の形態はどのようなものであってもよい。例えば固形状あるいは粉末状等が挙げられる。固形状等のタンパク質を予め溶剤に溶かした溶液が取り扱いに便利であり、均一な配合液となるので好ましい。

【0017】ポリ酸性アミノ酸類に対するタンパク質の割合は、ポリ酸性アミノ酸類100重量部に対し、0.1重量部～1,000重量部の範囲であることが好ましい。0.1重量部未満の場合ゲルが形成されず得られる樹脂は水溶解性になり、吸水機能を有する架橋体とはならない。また1,000重量部を越えると、充分な吸水性能を得ることが困難になる。

【0018】本発明における架橋剤としては、例えばエポキシ架橋剤、ポリアミン架橋剤、オキサゾリン架橋剤、アジリジン架橋剤、カルボジイミド架橋剤、多価アルコール類、およびイソシアネート架橋剤が挙げられる。これらのうち、エポキシ架橋剤としては、例えばエチレングリコールジグリシジルエーテル、ブロビレングリコールジグリシジルエーテル、グリセリン-1,3ジグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリジルエーテル、ビスフェノールA-エピクロロヒドリン型エポキシ樹脂が例示される。ポリアミン架橋剤として

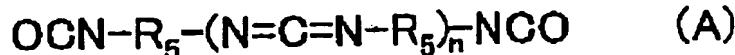
【0014】

【化1】

10 は、例えばエチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペントミン、ペントエチレンヘキサミン、ヘキサメチレンジアミン、ポリエーテルポリアミンなどの鎖状脂肪族ポリアミン、メンセンジアミン、イソホロジアミン、ビス(4-アミノシクロヘキシル)メタン3,9-ビス(3-アミノプロピル)-2,4,8,10-テトラオキサンピロ[5,5]ウンデカンなどの環状脂肪族ポリアミン、m-キシレンジアミン、p-キシレンジアミン等の芳香族ポリアミン、ダイマー酸と脂肪族ポリアミンとから得られるポリアミド類、及びリジンなどの塩基性アミノ酸が挙げられる。オキサゾリン架橋剤としては、例えば2,2'-ビス(2-オキサゾリン)、2,2'-ビス(3-メチル-2-オキサゾリン)、1,4-ビス(2-(4-メチル-5-フェニルオキサゾリン))ベンゼン、2,2'-(1,4-フェニレン)-ビス(2-オキサゾリン)、2,2'-(1,3-フェニレン)-ビス(2-オキサゾリン)が挙げられる。アジリジン架橋剤としては、例えば2,2-ビスヒドキシメチルブタノールトリス[3-(1-アジリジニル)プロピネート]、ジフェニルメタン-4-N,N'-エチレンウレア、ヘキサメチレン-4-N,N'-エチレンウレア、テトラメチレン-4-N,N'-エチレンウレア、トリフェニルメタン-4,4',4"-テトラメチレン-4-N,N'-エチレンウレア、p-フェニレンビスエチレンウレア、m-トルイレン-4-N,N'-エチレンウレア、カルボニルビスアジリジンおよびこれらのメチル誘導体、2-(1-アジリジニル)エチル-メタクリレートおよびその共重合体などが挙げられる。カルボジイミド架橋剤としては、例えはジシクロヘキシカルボジミド、ジフェニルカルボジミドまたはジ-(イソプロピル)フェニルカルボジミドなどをはじめ、さらには、次の一般式で示されるような、いわゆるイソシアネート基含有のカルボジミド化合物(A)

【0019】

【化2】



【0020】(ただし、式中のR₅は芳香族または脂肪族の2価連結基を表わすものとする。)

50 あるいは此等の化合物(A)より誘導される、いわゆるイソシアネート基不含の、次の一般式

【0021】



【0022】(ただし、式中のR₁は芳香族または脂肪族の2価連結基を、また、R₄はアルキル基、アラルキル基またはオキシアルキレン基を表わすものとする。)で示されるような、親水性基不含または親水性基含有カルボジミド化合物(B)などのカルボジミド化合物が挙げられる。多価アルコール類としては、例えばエチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ポリエチレングリコール、グリセリン、ポリグリセリン、プロピレングリコール、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、ポリオキシプロピレン、オキシエチレンオキシプロピレンブロック共重合体、ペンタエリストロール、ソルビトールが挙げられる。さらにイソシアネート架橋剤としては、例えばトリレンジイソシアネート(TDI)、フェニレンジイソシアネート(PPDI)、ジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)、水添MDI、ポリメリックMDI、トリジンジイソシアネート(TODI)、ヘキサメチレンジイソシアネート(HDI)、イソフォロンジイソシアネート(IPDI)、キシリレンジイソシアネート(XDI)、リジンジイソシアネート(LDI)、テトラメチレンキシレンジイソシアネート(TM-XDI)、トリフェニルメタントリイソシアネート、トリス(イソシアネートフェニル)チオフォスフェート、ウンデカントリイソシアネート、リジンエステルトリイソシアネート、1,8-ジイソシアネート-4-イソシアネートメチルオクタン、ビシクロヘプタントリイソシアネート、およびそれらのウレタン変性体、アロファネート変性体、ピューレット変性体、イソシアヌレート変性体、カルボジミド変性体、ブロックイソシアネート、それらの混合物等が挙げられる。これらは1種、もしくは2種以上混合で用いても良い。これら架橋剤の使用量は、ポリ酸性アミノ酸類100重量部に対して、0.005~20重量%、好ましくは0.005~5重量%、より好ましくは0.01~1重量%である。0.005重量%未満の場合には架橋効果が現れず、また20重量%を超えて使用しても架橋剤の使用量に見合った効果は得られず、吸水倍率が著しく小さくなる場合がある。

【0023】本発明における吸水性材料は、上記したポリ酸性アミノ酸類とタンパク質と架橋剤とを反応させることにより得られる。ポリ酸性アミノ酸類とタンパク質と架橋剤とを反応させるには、これらを均一にかつ充分に混合することが望ましい。混合方法は特に限定されるものではなく、例えば、(I)ポリ酸性アミノ酸類とタンパク質を固体同士で混合した後、架橋剤を均一になるように添加する方法、(II)ポリ酸性アミノ酸類とタンパク質を溶液状態もしくは懸濁状態で混合した後、架橋

【化3】

剤を添加する方法、(III)ポリ酸性アミノ酸類とタンパク質の何れか一方を溶液状態もしくは懸濁状態とし、これに他方を添加し混合した後、架橋剤を添加する方法等、種々の方法を採用することができる。

【0024】これらの方法のうち、(II)ポリ酸性アミノ酸類とタンパク質を溶液状態もしくは懸濁状態で混合した後、架橋剤を添加する方法が好ましい。上記の混合方法において、溶剤は必要に応じて使用される。使用する溶剤としては、ポリ酸性アミノ酸類、およびタンパク質が容易に溶解もしくは懸濁する必要があり、このため溶剤は水を用いることが最も好ましい。ポリ酸性アミノ酸類の水溶液、タンパク質の水懸濁液を混合した後、架橋剤溶液を添加することにより上記混合が達成される。水溶液、または懸濁液濃度は0.1重量%~50重量%の範囲内であることが好ましい。水溶液または懸濁液濃度が0.1重量%未満の場合には、該水溶液または懸濁液量が多くなるとともに、水を除去するために長時間加熱しなければならないので、製造効率が低下する。また、濃度が50重量%を越えると、該水溶液または懸濁液中に充分均一に懸濁させることが困難となるため好ましくない。

【0025】上記反応の際の加熱温度は、10℃~200℃の範囲内であることが好ましく、20℃~180℃の範囲内であることがより好ましい。加熱温度が10℃に達しない場合には、上記の反応が殆ど進行しないため好ましくない。また、加熱温度が200℃を越える場合には、着色するため好ましくない。加熱時間は、特に限定されるものではなく、ポリ酸性アミノ酸類、タンパク質、架橋剤、および溶媒の種類や組み合わせ、加熱温度、所望する吸水性材料の物性等に応じて適宜設定すればよい。具体的には、例えば、加熱温度が120℃である場合には、加熱時間は、1分間から5時間とすればよい。

【0026】反応終了後、反応生成物を多量のメタノール、エタノール、アセトンなどに投入し、高分子化合物を沈殿させることにより単離するか、またはイオン交換水を蒸発乾固することにより目的物を得る。

【0027】上記した無水ポリ酸性アミノ酸類とタンパク質と架橋剤を反応して得られる本発明の樹脂を、該樹脂中の官能基と反応しうる官能基を有する架橋剤と接触反応させ、該樹脂の表面近傍を架橋することによりさらに吸水量、耐塩性、および吸水速度などの吸水特性を高めることができる。

【0028】この場合使用される架橋剤としては、無水ポリ酸性アミノ酸類とタンパク質と架橋剤の反応生成物中の官能基と反応しうる複数の反応性基を有する架橋剤であれば特に制限なく用いることができる。そのような

架橋剤としては、例えば上記に掲げた架橋剤が挙げられる。これら架橋剤の使用量は、ポリ酸性アミノ酸類とタンパク質と架橋剤との反応生成物に対して、0.005～20重量%、好ましくは0.005～5重量%、より好ましくは0.01～1重量%である。0.005重量%未満の場合には表面処理効果が現れず、また20重量%を超えて使用しても架橋剤の使用量に見合った効果は得られず、吸水倍率が著しく小さくなる場合がある。

【0029】本発明の吸水性材料に架橋剤を混合する場合、水および親水性有機溶剤を含む処理用液を用いるのが処理効果を高める上でより好ましい。この場合、処理用液を構成する水の量は、吸水性材料に対して0.1～5重量%である。この量が0.1重量%未満の場合は、吸水性材料の表面近傍への架橋剤の適度な浸透が困難となり、表面架橋層が適度に形成されない。また、5重量%を越えると、過度に浸透して吸水倍率が著しく小さくなる場合がある。処理用液を構成する親水性有機溶剤としては、架橋剤を溶解させ、吸水性樹脂の性能に影響を及ぼさないものであれば特に制限されない。そのような親水性有機溶剤としては、例えばメチルアルコール、エチルアルコール、n-ブロピルアルコール、iso-ブロピルアルコール、n-ブチルアルコール、iso-ブチルアルコール、t-ブチルアルコールなどの低級アルコール類；アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類；ジオキサン、テトラヒドロフラン等のエーテル類；N, N-ジメチルホルムアミド等のアミド類；ジメチルスルホキシド等のスルホキシド類などを挙げることができる。該親水性有機溶剤の使用量は、吸水性材料に対して0.1～6重量%である。親水性有機溶剤の使用量が0.1重量%未満の場合は反応生成物と処理用液との混合が不均一になる場合がある。また、6重量%を越える量を用いても使用量に見合った効果は得られず、コストの上昇を招くだけで、工業的に好ましくない。吸水性材料と架橋剤とを混合する方法としては、吸水性材料に該処理溶液を噴霧あるいは滴下することが一般的である。反応はこれら混合物を加熱することにより達成される。加熱温度は80℃～200℃の範囲である。

【0030】さらに、ポリ酸性アミノ酸類とタンパク質と架橋剤の反応生成物を水中で膨潤させ放射線を照射することによりさらに表面架橋しても良い。放射線としては α 線、 β 線、 γ 線、電子線、中性子線、X線、荷電子線が挙げられ、好ましくは γ 線が用いられる。 γ 線吸収量は、好ましくは1～500KGyであり、通常室温、常圧下で架橋が進行する。また、窒素、アルゴンなどの不活性ガス中であるのがより好ましい。

【0031】本発明の吸水性材料は、吸水性および生分解性の両方に優れている。

【0032】吸水性能は日本工業規格に規定されている高吸水性樹脂の吸水量試験方法 (JIS K-722

3)によるティーパック法による吸水量の試験により測

定ができる。ティーパック法で評価した場合、本発明による吸水性材料は、イオン交換水に対し20倍以上、生理食塩水(0.9重量%生理食塩水)に対して5倍以上の吸水能を有する。

【0033】さらに、本発明による吸水性材料は土中の細菌や微生物などにより分解可能な生分解性を有しているので、土中に埋めるだけで分解される。このため、廃棄処分が簡単であり、かつ安全性に優れ、環境汚染などの環境衛生問題を引き起こすこともない。従って、吸水性材料は従来から知られている吸水性樹脂の全ての用途に適用可能である。例えば、オムツや生理用品などの衛生用品等の衛生分野、バップ剤用途などでの医療分野、廃泥ゲル化剤などとしての土木・建築分野、食品分野、工業分野、土壤改質剤、および保水剤などとしての農業・園芸分野など多種多様な分野に利用することができる。

【0034】

【実施例】以下実施例によって本発明をより具体的に説明する。なお、吸水性材料の諸性質は以下の方法で測定した。

吸水倍率：例中、吸水性材料の吸水能は日本工業規格、JIS K-7223に記載されている高吸水性樹脂の吸水量試験方法に基づき行った。すなわち、乾燥樹脂0.20g(0.9%塩化ナトリウムに対しては1.00g)を255メッシュナイロンシャー製のティーパック(200mm×100mm)に入れ、1000mlのイオン交換水、または0.9%塩化ナトリウム水溶液に浸漬して該樹脂を一定時間膨潤させた後、ティーパックを引き上げて10分間水切りを行い、重量を測定した。

30 同様の操作をティーパックのみで行った場合の重量をブランクとして測定を行った。吸水倍率W(g/g)は、試料の質量a(g)、試料を入れたティーパックを所定時間浸漬し、水切り後の質量b(g)、試料を入れないティーパックを所定時間浸漬し、水切り後の質量の平均値c(g)から、次式に従って算出した。

【0035】

【数1】

$$W = \frac{b-c-a}{a}$$

【0036】(b) 生分解率：生分解性試験は、修正MITI試験に従って実施した。即ち基礎培養液200mlに、試験物質としての吸水性材料を100ppmとなるように添加すると共に、活性汚泥を30ppmとなるように添加した。その後、この基礎培養液を暗所下で25℃に保ち、振とうしながら28日間培養した。上記期間中、活性汚泥により消費された酸素量を定期的に測定し、生物化学的酸素要求量(BOD)曲線を求めた。生分解率(%)は、上記BOD曲線から得られる試験物質

(吸水性材料)の生物化学的酸素要求量A (mg)と、BOD曲線から得られるブランク、つまり、基礎培養液の酸素要求量B (mg)と、試験物質を完全酸化させる場合に必要な全酸素要求量(TOD) C (mg)とか

ら、次式

【0037】

【数2】

$$\text{生分解性(%)} = \frac{(A-B)}{C} \times 100$$

【0038】に従って算出した。

【0039】[参考例1] 1Lの金属製セパラブルフラスコにL-アスパラギン酸100gおよび8.5%磷酸50gを仕込み、反応温度180℃、減圧度600Paで、攪拌しながら3.5時間反応させた。反応終了後、フラスコ中にDMF400mlを添加し反応生成物を均一に溶解させた。得られた溶液をイオン交換水1.5Lに滴下し生成樹脂を再沈させた後、スラリーをミキサーで粉碎し減圧濾過を行った。ろ過後、イオン交換水のpHが中性になるまで洗浄を行い、得られたケーキを150℃で24時間熱風乾燥して、72.5gのポリコはく酸イミドの白色粉末を得た。得られた樹脂をGPCで測定した結果、重量平均分子量は125,000であった。ポリコはく酸イミド30gを200gのイオン交換水に水酸化ナトリウム12.3gを溶解した液を添加して室温で3時間攪拌し加水分解させ、粘ちよう液を得た。この液にメタノール1000mlを添加し、生成した沈殿物を減圧ろ過後、メタノールで洗浄し、60℃で12時間減圧乾燥して白色粉末状のポリアスパラギン酸のナトリウム塩26.4gを得た。

【0040】[参考例2]参考例1と同様に、L-アスパラギン酸100gを浴温260℃、窒素雰囲気下で、攪拌しながら6時間反応させた。反応終了後、参考例1と同様の操作により68.3gのポリコはく酸イミドの白色粉末を得た。得られた樹脂をGPCで測定した結果、重量平均分子量は9,000であった。ポリコはく酸イミド30gを参考例1と同様に加水分解を行い、白色粉末状のポリアスパラギン酸のナトリウム塩25.3gを得た。

【0041】[参考例3] 1Lのナスフラスコにマレイミド25gをハイドロキノン25mgと共に入れ、水酸化ナトリウム0.25gを添加した。反応温度100℃で、減圧下3時間反応させた。参考例3で得られた生成物25gを水およびメタノールで数回洗浄し、減圧下80℃で2時間乾燥し黄白色のポリコはく酸イミド23.7gを得た。得られたポリコはく酸イミドをGPCで測

定した結果、重量平均分子量は2万であった。ポリコはく酸イミド30gを参考例1と同様に加水分解を行い、白色粉末状のポリアスパラギン酸のナトリウム塩25.8gを得た。

【0042】[実施例1]参考例1で得たアスパラギン酸のナトリウム塩10gをpH6.0の水溶液50gに溶解させた。これに大豆タンパク質(不二製油製)1g、およびエチレングリコールジグリシルエーテル1gを添加した。添加後得られた混合溶液を、乾燥機を用いて180℃で30分間加熱することにより、乾燥物9.1gを得た。乾燥物をメタノールで洗浄し、60℃で12時間減圧乾燥して白色粉末状の樹脂8.1gを得た。得られた吸水性材料の吸水倍率、および生分解率を表1に記載した。

【0043】[実施例2]実施例1において、大豆タンパク質を10.0gに代えた他は実施例1と同様にして白色粉末状の樹脂17.2gを得た。得られた吸水性材料の吸水倍率、および生分解率を表1に記載した。

【0044】[実施例3]実施例1において、参考例2において得たポリアスパラギン酸ナトリウム塩に代えた他は実施例2と同様にして白色粉末状の樹脂8.5gを得た。得られた吸水性材料の吸水倍率、および生分解率を表1に記載した。

【0045】[実施例4]実施例2において、参考例3において得た無水ポリアミノ酸に代えた他は実施例2と同様にして白色粉末状の樹脂7.9gを得た。得られた吸水性材料の吸水倍率、および生分解率を表1に記載した。

【0046】[比較例1]実施例1において、エチレングリコールジグリシルエーテルを0.01gに代えた他は実施例1と同様にして白色粉末状の樹脂8.4gを得た。得られた高分子組成物の吸水倍率、および生分解率を表1に記載した。

【0047】

【表1】

	吸水倍率 (g / g)		生分解率 (%)
	イオン交換水	0. 9% 生理食塩水	
実施例 1	260.3	34.4	37.5
実施例 3	121.7	25.1	43.8
実施例 4	26.4	13.1	35.2
実施例 5	26.3	12.2	38.4
比較例 1	水に溶解	水に溶解	35.2

【0048】

【0049】

【発明の効果】本発明の吸水性材料は、高吸水性を有し、かつ高度の生分解性を有するので、土中の細菌や微生物などにより土中に埋めるだけで分解され、廃棄処分

が簡単であり、かつ安全性に優れ、環境汚染などの環境衛生問題を引き起こすこともない。従って、オムツや生理用品などの衛生用品等の衛生分野、医療分野、土木・建築分野、食品分野、工業分野、農園芸分野など多種多様な分野に利用することができる。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7

識別記号

F I

テーマコード (参考)

// C 08 L 77:04

89:00

(72) 発明者 長谷川 義起

大阪府大阪市淀川区東三国 3-2-15-

308

F ターム (参考) 2B022 AA05 BA11 BA24 BB10 DA19
 4F070 AA54 AA62 AC36 AC45 AC46
 AC48 AC49 AC55 AC64 AC65
 AC66 AC84 AC87 AE08 GA06
 4J001 DA01 DB02 DC12 EA36 FA03
 FB01 FC01 JA20 JB17
 4J002 AD00X AD01X AD02X AD03X
 CD01Y CD05Y CH01Y CH02Y
 CH05Y CL00Y CL02W CM04W
 EC046 EC056 ED036 EL116
 EN036 EN076 EN116 ER006
 ET006 ET016 EU016 EU196
 EU216 EW046 FD14Y FD146
 GA02 GB01 GD03 GL00